

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Patente - Fabrie

L220420 C
(B5)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/084013 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

D06M

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP02/02014

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. Februar 2002 (26.02.2002)

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 18 348.8 12. April 2001 (12.04.2001) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): CREATIV GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Antreter (*nur für US*): OLES, Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE). NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREATIV GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, Patente-Marken, 45764 Marl (DE).

(54) Title: POLYMER FIBER HAVING A SELF-CLEANING AND WATER-REPELLENT SURFACE

(54) Bezeichnung: POLYMERFASER MIT SELBSTREINIGENDER UND WASSERABWEISENDER OBERFLÄCHE

WO 02/084013 A2

(57) **Abstract:** The invention relates to a polymer fiber, which has a self-cleaning and water-repellent surface and which is comprised of: A) at least one synthetic fiber material, and; B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions made of particles that are joined to the fiber material A in a fixed manner without the use of adhesives, resins or varnishes. The polymer fiber is obtained by treating the fiber material A with at least one solvent that contains the particles in undissolved form followed by removing the solvent, whereby at least a portion of the particles are joined to the surface of the synthetic fiber material (A) in a fixed manner. This treatment ensues either during the production of the fiber and/or after its production.

(57) **Zusammenfassung:** Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial und B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind, erhalten durch Behandlung des Fasermaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Synthetischen Fasermaterials A fest verbunden werden, und die Behandlung entweder während der Herstellung der Faser und/oder nach deren Herstellung erfolgt.

Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche.

5

Es ist bekannt, dass zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche die Oberfläche neben einer sehr hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen muss. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die
10 Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US 3 354 022).

Stand der Technik ist gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der
15 Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben wachsartigen Material gebildete Oberfläche der Pflanze weist Erhebungen auf, die einige μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit diesen Spitzen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben.

20

CH-PS-268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosiliziumverbindungen auf der Oberfläche fixiert (Beispiele 1 bis 6).

25

EP 0 909 747 lehrt ein Verfahren zur Erzeugung einer selbstreinigenden Oberfläche. Die Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200 μm auf. Hergestellt wird eine derartige Oberfläche durch Aufbringen einer Dispersion von Pulverpartikeln und einem inertem Material in einer Siloxan-Lösung und anschließendem Aushärten. Die
30 strukturbildenden Partikel werden also durch ein Hilfsmedium am Substrat fixiert.

WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von

Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200 µm und eine Höhe der Erhebung im Bereich 0,1 bis 100 µm. Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobiertem Material bestehen. Ein Lösen der Teilchen aus der Trägermatrix muss verhindert werden.

Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. Eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im µm-Bereich bis nm-Bereich zu strukturieren. US PS 5599489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann. Ein anderes Verfahren beschreibt H. Saito et al. in "Service Coatings International", 4, 1997, S.168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung dargestellt wurde.

Das Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der Waal's Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotusfamilie mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen. WO 00/58410 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von hydrophoben Alkoholen, wie Nonacosan-10-ol oder Alkandiolen, wie Nonacosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die mangelhafte Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen, da Detergentien zur Auflösung der Struktur führen.

Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen sind ebenfalls bekannt. Neben der detailgetreuen Abformung dieser Strukturen durch eine Masterstruktur im Spritzguss oder Prägeverfahren sind auch Verfahren bekannt; die das Aufbringen von Partikeln auf eine Oberfläche nutzen (US 5 599 489).

Gemeinsam ist aber, dass das selbstreinigende Verhalten von Oberflächen durch ein sehr hohes Aspektverhältnis beschrieben wird. Hohe Aspektverhältnisse sind technisch nur sehr schwer realisierbar und besitzen eine geringe mechanische Stabilität.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polymerfasern zu finden, die sehr gute wasserabweisende und selbstreinigende Oberflächen aufweisen, wobei diese Eigenschaften im täglichen Gebrauch der hergestellten Gegenstände aus diesen Polymerfasern erhalten bleiben müssen und wobei die Polymerfasern durch ein Verfahren, welches ohne großen technischen Aufwand durchzuführen ist, herstellbar sind. Auf das Befestigen von Partikeln durch
- 10 Klebstoff und dergleichen sollte im Hinblick auf die Eigenschaften der Polymerfasern im Gebrauch verzichtet werden können.

Es bestand auch die Aufgabe, Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche zu finden, die ein hohes Aspektverhältnis der Erhebungen, einen hohen

- 15 Randwinkel mit Wasser und über ein nicht-prägendes Verfahren auf die Polymerfasern gebracht werden können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass es möglich ist, Partikel mit der Oberfläche von Polymerfasern dauerhaft zu verbinden. Durch Behandlung der Polymerfasern mit Partikeln

- 20 und Lösemittel konnte die gestellte Aufgabe gelöst werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels sind die Partikeln fest mit der Polymerfaser verbunden, ohne das diese zerstört wurde.

Gegenstand der Erfindung sind Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender

- 25 Oberfläche, aufgebaut aus
 - A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial und
 - B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem
- 30 Fasermaterial A fest verbunden sind,
erhalten durch Behandlung des Fasermaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die

Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des synthetischen Fasermaterials A fest verbunden werden, und die Behandlung entweder während der Herstellung der Faser und/oder nach deren Herstellung erfolgt.

5

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus

A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial

und

10 B) einer künstlichen, zumindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind

sowie deren Verwendung zur Herstellung von Gegenständen.

15 Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche und die daraus hergestellten Gegenstände durchaus auch mit Wasser mit Detergenzien in Berührung kommen dürfen. Die selbstreinigenden Eigenschaften der Oberfläche gehen dabei nicht verloren. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Detergenzien wieder vollständig ausgewaschen werden und eine hydrophobe Oberfläche

20 vorliegt.

Die Polymerfaser A kann durch die verschiedensten gebräuchlichen Polymere gebildet sein, wie z. B. aus Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylen-
25 terephthalaten sowie deren Gemische oder Copomere.

Im Folgenden werden die einsetzbaren Polymerfasern näher charakterisiert.

Polymerfasern können durch verschiedene Verfahren hergestellt werden. Ein weit verbreitetes
30 Verfahren ist das sogenannte Schmelzspinnen. Die Schmelze wird mittels Zahnradpumpen mit hoher Schergeschwindigkeit durch eine Lochplatte gedrückt und mit Stickstoff gekühlt.

Für die meisten Fasern aus thermoplastischen Kunststoffen, wie PET, PA66, PE oder PP, ist dieses Verfahren geeignet. Fasern werden meist mit geschützten Markennamen gehandelt, Beispiele sind Perlon®, Diolen®, Trevira®, Orleon®, aber auch Trivialnamen wie Acrylfasern, Polyesterfasern, Olefinfasern, Aramidfasern usw., sind gebräuchlich.

5

Beim Schmelzspinnen werden geschmolzene Polymere unter Stickstoff durch einen Spinkopf mit vielen Düsen von 50 bis 400 µm Durchmesser gepresst. Die resultierenden Fäden werden mit Geschwindigkeiten von bis zu 4.000 m/min. gezogen, wobei sie erkalten und sich verfestigen. Das Aufwickeln auf Trommeln erfolgt mit höherer Geschwindigkeit, wodurch die

10 Fäden verstreckt werden. Schmelzspinnen lassen sich wegen der erforderlichen hohen Temperaturen nur schmelzbare und thermostabile Polymere, wie z.B. Polyolefine, aliphatische Polyamide, aromatische Polyester und Glas. Einige Polymere bauen unter den Spinbedingungen ab. Monomere, oligomere und niedermolekulare Zersetzungprodukte schlagen sich als Spinrauch auf den Spinaggregaten nieder.

15

Wenn durch seitlich an den Spindüsen angebrachten Luftdüsen mit hoher Geschwindigkeit heiße Luft entlang geblasen wird, werden die Filamente zu Mikrofasern.

Ein weiteres Verfahren, das sogenannte Trockenspinnen, eignet sich für thermoinstabile
20 Polymere in leichtflüchtigen Lösungsmitteln, z. B. 30 % Polyacrylnitrit, PAN in N,N-Dimethylformamid, DMF, 20 % Cellulosetriacetat in Dichlormethylen und 15 – 20 % aromatische Polyamide in DMF + 5 % LiCl. Den austretenden Fäden wird in einem langen Kanal Warmluft bzw. Stickstoff entgegen geblasen, wobei die Lösungsmittel verdunsten und die Fäden erstarren. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 300 – 400 m/min. Hier können den
25 Lösungsmitteln die gewünschten Partikel beigemischt werden, wobei praktisch im Herstellungsprozess die Oberfläche der Fasern mikrostrukturiert wird.

Das Nassspinnen wird für thermoinstabile Polymere verwendet, für die keine leichtflüchtigen Lösungsmittel bekannt sind. Das Fällbad ist hier nicht N₂ oder Luft wie beim Trockenspinnen,
30 sondern ein Fällungsmittel für das Polymer. Beispiele sind das Erspinnen von Rayon aus 7 - 10%igen wässrigen Lösungen des Natriumcelluloseacetates in schwefelsaurer Lösung von

Natrium- und Zinkacetat, von 10 – 18 % wässrigen Polyvinylalkohollösungen in wässrigen Lösungen von Natriumsulfat, oder von 15 – 20 % Acetonlösung von Methacryl in wässriges Aceton. Auch hier können wieder dem jeweiligen Lösungsmittel die Partikel zugesetzt werden.

5

Als Partikel können solche eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 10 0,1 bis 30 µm aufweisen. Es können auch Partikel mit Durchmessern von kleiner als 500 nm eingesetzt werden. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 – 100 µm zusammenlagern.

Im Allgemeinen sind die Partikel derart an der Oberfläche der Polymerfasern gebunden, dass

15 sie untereinander Abstände von 0 - 10 Partikeldurchmesser aufweisen.

Überraschenderweise wurde bei den erfindungsgemäßen Polymerfasern gefunden, dass die Partikel auf dem Fasermaterial A nicht sehr eng beieinander liegen müssen. Vielmehr ist es möglich, dass das Fasermaterial A nur punktuell mit Partikeln belegt ist und freie Flächen von

20 2 – 3 Durchmesser der Partikel möglich sind.

Die Benetzung von Festkörpern lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des Randwinkel an Fasern erfolgt in der Regel nach der Wilhelmy Methode. Dabei wird der Faden von einer Flüssigkeit benetzt und die Kraft, mit der die Faser aufgrund der Oberflächenspannung in die Flüssigkeit gezogen wird, gemessen. Je höher der Randwinkel ist, um so schlechter kann die Oberfläche benetzt werden. Das Aspektverhältnis ist definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur der Oberfläche.

30

Die erfindungsgemäßen Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender

Oberfläche weisen hohe Randwinkel und ein hohes Aspektverhältnis der Erhebungen auf.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben. Vorzugsweise werden Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf 5 der Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Die Verwendung derartiger Partikel ist neu und Gegenstand einer gesonderten Patentanmeldung (DE 101 18 345).

Als Partikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, werden vorzugsweise solche Partikel 10 eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige Polymeren aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

15 Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein. Es können aber auch hydrophobierte Partikel eingesetzt werden, die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie z. B. mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane.

20 Ebenso ist es im Rahmen der Erfindung möglich, dass die Partikel nach dem Verbinden mit dem Fasermaterial A mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden. Auch in diesem Fall werden die Partikel vorzugsweise durch eine Behandlung mit zumindest einer —Verbindung—aus—der—Gruppe—der—Alkylsilane,—der—Fluoralkylsilane—oder—der—Disilazane mit 25 hydrophoben Eigenschaften ausgestattet.

Im Folgenden werden die bevorzugt eingesetzten Partikel näher erläutert.

Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Silikate sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kiesel- 30 säuren oder pyogene Silikate, Aerosole oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprüh-
getrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme

eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise das PTFE. Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Bevorzugte Partikel sind Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20. Zur letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließender

10 Temperung.

Als Lösemittel eignen sich prinzipiell alle Lösemittel für die jeweiligen Fasermaterialien A. Eine Auflistung für Polymere findet sich beispielsweise in Polymer Handbook, Second Edition; J. Brandrup, E.H. Immergut; John Wiley & Sons Verlag, New York – London –
15 Sydney – Toronto, 1975, im Kapitel IV, Solvents and Non-Solvents for Polymers.

Als Lösemittel kommen prinzipiell geeignete Verbindungen aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-
20 Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung von einer oder mehreren dieser Verbindungen in Frage, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Monoethylenglykolether, Diethylenglykolether, Triethylenglykolether, Poly-
25 ethylenglykolether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlorphenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petrolether, Cyclohexan,
30 Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Benzol, Toluol oder Xylol oder geeignete Mischungen.

Prinzipiell kann das verwendete Lösemittel bei Temperaturen von - 30 bis 300 °C eingesetzt werden. Allgemein wird die Temperatur des Lösemittels durch seinen Siedepunkt und durch den Tg des Fasermaterials A limitiert.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsart der Erfindung wird das Lösemittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf die Polymeroberfläche auf eine Temperatur von 25 bis 100 °C, vorzugsweise auf eine Temperatur von 50 bis 85 °C, erwärmt.
- 10 Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Polymerfasern zur Herstellung von Gegenständen mit einer selbstanreinigenden und wasserabweisenden Oberfläche, insbesondere zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, wie z. B. für den Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motocrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie technische Textilien
- 15 wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken und Kabrio-Verdecke. Gegenstand ist ebenfalls die Verwendung zur Herstellung von Teppichen, Nähgarnen, Seilen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Bekleidungsstücken, Zelten, Dekor-Vorhängen, Bühnen-Vorhängen, Nähten.
- 20 Durch das folgende Beispiel wird die Erfindung näher erläutert.

Anwendungsbeispiel 1:

- 25 Eine Polyamidfaser, Ø 0,2 mm, wird durch ein auf 80 °C erhitztes Decalin-Bad mit einer 1 %igen Aerosil 8200-Suspension gezogen. Die Verweildauer des Fadens in der Lösung beträgt 10 Sekunden. Vor dem Aufrollen des Fadens wird der Faden über eine Wärmequelle geführt, um ein Abdampfen des Lösungsmittels zu ermöglichen. Tabelle 1 gibt die an dem Faden gemessenen Fortschreit- und Rückzugswinkel vor und nach dem Aufbringen der
- 30 partikulären Systeme wieder. Abbildung 1 zeigt ein REM-Bild eines mit Aerosil R 8200 behandelten Polyesterfadens.

	Fortschreitwinkel	Rückzugswinkel
Polyamidfaser	$89,3 \pm 1,6$	$48,6 \pm 3,4$
Polyamidfaser + Partikel	$159,2 \pm 6,8$	$125,1 \pm 12,6$

Tabelle 1: Fortschreit- und Rückzugswinkel vor und nach dem Aufbringen der partikulären Systeme

Patentansprüche:

1. Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus
 - A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial
 - 5 und
 - B) einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind,erhalten durch Behandlung des Fasermaterials A mit zumindest einem Lösemittel,
10 welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des synthetischen Fasermaterials A fest verbunden werden, und die Behandlung entweder während der Herstellung der Faser und/oder nach deren Herstellung erfolgt.
- 15 2. Polymerfaser gemäß Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Partikel in dem Lösemittel suspendiert sind.
- 20 3. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass als Fasermaterial A Polymere auf der Basis von Polycarbonaten,
 Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen,
 Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten sowie deren
 Gemische oder Copolymere, enthalten sind.
- 25 4. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass als Fasermaterial A Acrylfasern, Polyesterfasern, Oleinfasern und/oder
 Aramidfasern enthalten sind.
- 30 5. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,
dass als Lösemittel zumindest eine als Lösemittel für das entsprechende Fasermaterial A geeignete Verbindung aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Mischungen eingesetzt wird.

6. Polymerfaser nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Lösemittel zumindest eine als Lösemittel für das entsprechende Fasermaterial A geeignete Verbindung ausgewählt aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Monoethylenglykolether, Diethylenglykolether, Triethylenglykolether, Polyethylenglykolether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlorphenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Benzol, Toluol oder Xylol oder Mischungen eingesetzt wird.

7. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Lösemittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf das Fasermaterial A eine Temperatur von - 30 °C bis 300 °C, bevorzugt 25 bis 100 °C, aufweist.

8. Polymerfaser nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Lösemittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf das

Fasermaterial A auf eine Temperatur von 50 bis 85 °C erwärmt wird.

9. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen,
enthalten sind.
10. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 30 µm aufweisen,
enthalten sind.
11. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von kleiner 500 nm aufweisen,
enthalten sind.
12. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der
Oberfläche aufweisen, enthalten sind.
13. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass Partikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern,
Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, enthalten sind.
14. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren,
Aluminiumoxid, Siliziumoxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder

pulverförmige Polymeren enthalten sind.

15. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
16. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung hydrophobe
10 Eigenschaften aufweisen.
17. Polymerfaser gemäß Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel vor oder nach dem Verbinden mit dem Fasermaterial A mit hydrophoben
15 Eigenschaften ausgestattet werden.
18. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe
20 der Alkylsilane, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften
ausgestattet werden.
19. Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die einzelnen Partikel auf dem Fasermaterial A Abstände von 0 – 10
Partikeldurchmesser, insbesondere von 2 – 3 Partikeldurchmesser, aufweisen.
20. Polymerfaser mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus
A) mindestens einem synthetischen Fasermaterial
30 und
B) einer künstlichen, zumindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen

und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Fasermaterial A fest verbunden sind.

21. Verwendung der Polymerfaser nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von Gegenständen mit einer selbstreinigenden und wasserabweisenden Oberfläche.
22. Verwendung nach Anspruch 21 zur Herstellung von textilen Gegenständen.
- 10 23. Verwendung nach Anspruch 22 zur Herstellung von Teppichen, Nähgarnen, Seilen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Bekleidungsstücken, Dekor-Vorhängen, Bühnen-Vorhängen, Nähten.
- 15 24. Verwendung nach Anspruch 22 zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken, Kabrio-Verdecke.

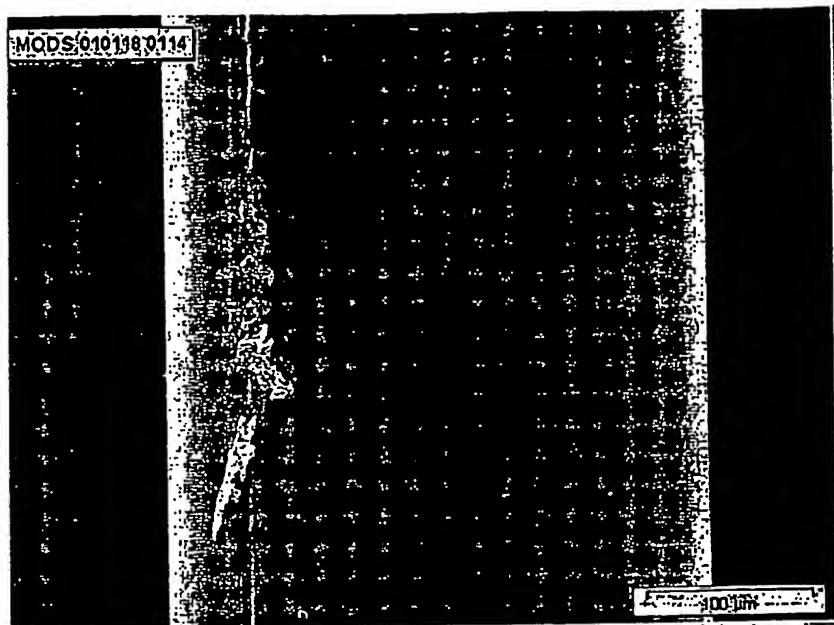


Fig. 1: Polyamidfaser

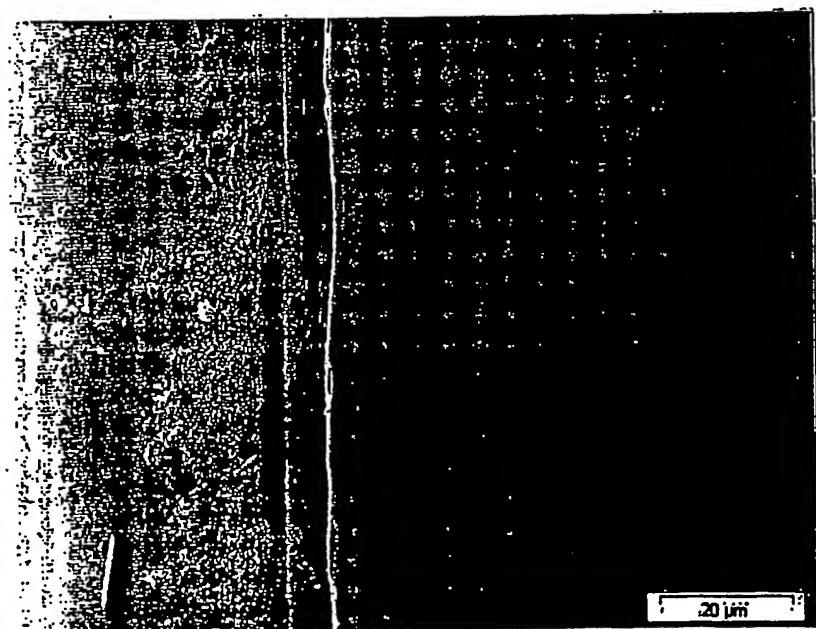


Fig. 2: Polyamidfaser

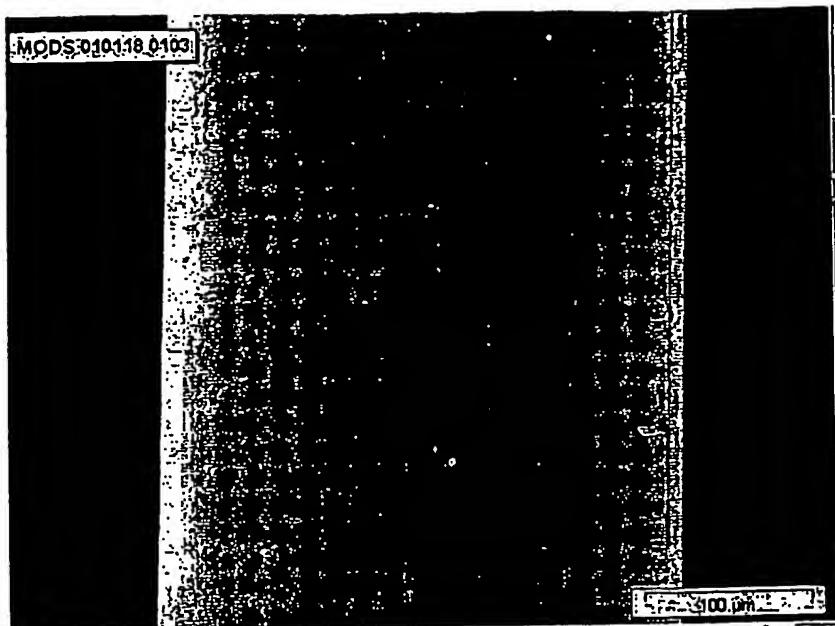


Fig. 3: Polyamidfaser + Partikel

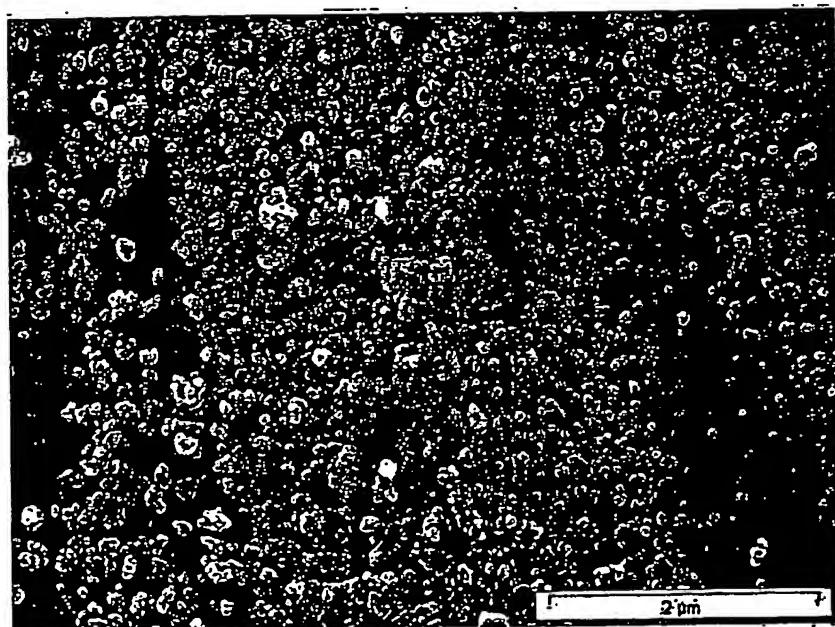


Fig. 4: Polyamidfaser + Partikel

Polymer fibre with a self-cleaning and water-repellent surface

The present invention relates to polymer fibres with a self-cleaning and water-repellent surface.

5

It is known that in order to achieve good self-cleaning properties on a surface the surface must have a certain roughness in addition to being a very hydrophobic surface. A suitable combination of structure and hydrophobia makes it possible for even small quantities of moved water to carry along particles of dirt adhering to the surface and clean the surface (WO

10 96/04123; US-P 3,354,022).

In the prior art in accordance with EP 0 933 388 an aspect ratio of >1 and a surface energy of less than 20mN/m is required for such self-cleaning surfaces. The aspect ratio is defined as the quotient of height to width of the structure. Aforementioned criteria are achieved in nature, 15 for example in the lotus leaf. The surface of the plant, which is formed from a hydrophobic wax-like material, has elevations which are several μm apart from each other. Water droplets essentially come into contact only with these peaks. Such water-repellent surfaces are described in many pieces of literature.

20 CH-PS-268 258 describes a method in which structured surfaces are produced by application of powders such as kaolin, talcum, clay or silica gel. The powders are fixed on the surface by oils and resins on the basis of organosilicon compounds (examples 1 to 6).

EP 0 909 747 teaches a method for producing a self-cleaning surface. The surface has 25 hydrophobic elevations which are 5 to 200 μm in height. A surface of this type is produced by applying a dispersion of powder particles and an inert material in a siloxane solution and then hardening it. The structure-forming particles are thus fixed to the substrate by an auxiliary medium. WO 00/58410 achieves the result by which it is technically possible to render 30 surfaces of items artificially self-cleaning. The surface structures required for this purpose, which consist of elevations and depressions, have spaces between the elevations of the surface structures in the range of 0.1 to 200 μm and a height for the elevations in the range of 0.1 to

100µm. The materials used for this purpose must consist of hydrophobic polymers or material which has been rendered durably hydrophobic. Separation of the particles out of the carrier matrix must be avoided.

5 The use of hydrophobic materials such as perfluorinated polymers to produce hydrophobic surfaces is known. A further development of these surfaces consists of structuring the surfaces in the µm range to the nm range. US PS 5599489 discloses a method in which a surface can be finished in a particularly water-repellent manner by bombardment with particles of an appropriate size, and subsequent perfluorination. Another method is described by H. 10 Saito et al. in "Service Coatings International", 4, 1997, pages 168ff. In that case particles of fluoropolymers are applied to metal surfaces, wherein greatly reduced wettability of the surfaces produced in this way with respect to water was exhibited, with considerably reduced tendency to icing.

15 The principle is borrowed from nature. Small contact surfaces reduce the Van der Waals interaction which is responsible for adhesion to flat surfaces with low surface energy. For example the leaves of the lotus plant are provided with elevations consisting of a wax which reduce the contact surfaces for water. WO 00/58410 describes the structures and claims the formation thereof by spraying of hydrophobic alcohols such as nonacosane-10-ol or alkane 20 diols such as nonacosane-5,10-diol. A disadvantage with this is the lack of stability of the self-cleaning surfaces since detergents lead to detachment of the structure.

25 Methods for producing these structured surfaces are also known. In addition to the casting of these structures from a master structure using an injection moulding process or stamping process in a manner which faithfully reproduces the detail, processes are also known which use the application of particles onto a surface (US 5 599 489).

30 However, it is a common feature that the self-cleaning behaviour of surfaces is described by a very high aspect ratio. High aspect ratios are technically only achievable with great difficulty and have low mechanical stability.

The object of the present invention was to provide polymer fibres which have very good water-repellent and self-cleaning surfaces, wherein these properties must be retained in daily use of the items produced from these polymer fibres and wherein the polymer fibres can be produced by a method which can be carried out without great technical expense. With respect to the properties of the polymer fibres it should be possible in use to dispense with the attachment of particles using adhesive and the like.

5 It was also the object to provide polymer fibres with a self-cleaning and water-repellent surface which [lacuna] a high aspect ratio of the elevations, a high wetting angle with water
10 and can be introduced onto the polymer fibres using a non-stamping method.

15 It was unexpectedly discovered that it is possible to attach particles durably to the surface of polymer fibres. By treating the polymer fibres with particles and solvent the stated object could be achieved. After removal of the solvent the particles are fixedly attached to the polymer fibre without the fibre being destroyed.

The invention relates to polymer fibres with a self-cleaning and water-repellent surface, built up from
20 A) at least one synthetic fibrous material
and
B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions consisting of particles which are fixedly attached to the fibrous material A without the use of adhesives, resins or lacquers,
achieved by treating the fibrous material A with at least one solvent which contains the
25 particles in an undissolved form, and removing the solvent, wherein at least a part of the particles are fixedly attached to the surface of the synthetic fibrous material A and the treatment takes place either during the production of the fibre and/or after the production thereof.

30 The invention also relates to polymer fibres with a self-cleaning and water-repellent surface built up from

A) at least one synthetic fibrous material

and

B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions consisting of particles which are fixedly attached to the fibrous material A without the use of adhesives,

5 resins or lacquers

and the use thereof to produce articles.

It has been shown that the polymer fibres in accordance with the invention having a self-cleaning and water-repellent surface and the articles produced therefrom should be quite

10 capable of coming into contact even with water containing detergents. In so doing the self-cleaning properties of the surfaces are not lost. However, a prerequisite in this is that the detergents are fully washed out again and a hydrophobic surface is present.

The polymer fibre A can be formed by the most widely differing and common polymers, such
15 as for example, polycarbonates, poly(meth)acrylates, polyamides, PVC, polyethylene,
polypropylene, polystyrene, polyesters, polyether sulfones, polyacrylonitrile or polyalkylene
terephthalates and mixtures or copolymers thereof.

The polymer fibres which can be used are characterised in detail hereinunder.

20

Polymer fibres can be produced by various methods. A commonly used method is the so-called melt spinning. The melt is discharged by means of gear pumps at a high shear rate through a perforated plate and is cooled with nitrogen. This method is suitable for most fibres consisting of thermoplastic synthetic materials, such as PET, PA66, PE or PP. Fibres are
25 mainly sold under trademarks, examples are Perlon®, Diolen®, Trevira®, Orleon®, but common names are also used such as acryl fibres, polyester fibres, olefin fibres, aramide fibres etc.

In melt spinning, melted polymers are pressed under nitrogen through a spinning head having many nozzles with a diameter from 50 to 400µm. The resulting threads are drawn at
30 velocities of up to 4,000m/min, wherein they cool and harden. The winding-up onto cylinders takes place at higher velocities, whereby the threads are stretched. By reason of the necessary

high temperatures, only polymers which are thermostable and which can be melted such as e.g. polyolefins, aliphatic polyamides, aromatic polyesters and glass can be melt spun. Certain polymers break down under spinning conditions. Monomers, oligomers and low-molecular decomposition products deposit onto the spinning units as spinning fume.

5

When hot air is blown along at high velocity through air nozzles which are mounted laterally on the spinning nozzles, the filaments turn into microfibres.

A further method, the so-called dry spinning, is suitable for thermo-unstable polymers in highly volatile solvents e.g. 30% polyacrylonitrile, PAN in N,N-dimethyl formamide, DMF, 20% cellulose triacetate in dichloromethylene and 15-20% aromatic polyamides in DMF + 5% LiCl. Warm air or nitrogen is blown against the exiting threads in a long canal, wherein the solvents evaporate and the threads harden. The drawing-off velocity is 300-400m/min. The desired particles can here be admixed with the solvents, wherein in a practical manner the surface of the fibres is microstructured in the production process.

Wet spinning is used for thermo-unstable polymers for which no highly volatile solvents are known. The precipitation bath in this instance is not N₂ or air as in dry spinning, rather a precipitating agent for the polymer. Examples are the spinning of Rayon consisting of 7-10% aqueous solutions of sodium cellulose acetate in a sulphuric acid solution of sodium acetate and zinc acetate, of 10-18% aqueous polyvinyl alcohol solutions in aqueous solutions of sodium sulphate, or of 15-20% acetone solution of methacryl in aqueous acetone. Furthermore the particles can also be admixed to the respective solvent in this case.

25 Particles can be used which comprise at least one material selected from silicates, minerals, metal oxides, metal powders, silicic acids, pigments or polymers. Particles are preferably used which have a particle diameter of 0.02 to 100µm, particularly from 0.1 to 50µm and most preferably from 0.1 to 30µm. Particles can also be used which have a diameter smaller than 500nm. However, particles are also suitable which come together to form agglomerates or
30 aggregates with a size of 0.2 - 100µm from primary particles.

In general the particles are attached to the surface of the polymer fibres in such a way that they are spaced apart from each other by 0 - 10 particle diameters.

In polymer fibres in accordance with the invention it was unexpectedly discovered that the

5 particles do not have to lie very close together on the fibrous material A. On the contrary it is possible for particles to be applied only in spots on the fibrous material A and free surfaces of 2 - 3 particle diameters are possible.

The wetting of solid bodies can be described by the wetting angle which a water droplet forms
10 with the surface. A wetting angle of 0 degrees means that the surface is completely wetted. The wetting angle on fibres is generally measured using the Wilhelmy method. The thread is wetted with a liquid and the force with which the fibre is drawn into the liquid by reason of the surface tension is measured. The higher the wetting angle, the more difficult it is to wet the surface. The aspect ratio is defined as the quotient of height to width of the structure of the
15 surface.

The polymer fibres in accordance with the invention having a self-cleaning and water-repellent surface have a high wetting angle and a high aspect ratio for the elevations.

20 It can be advantageous if the particles used have a structured surface. Particles are preferably used which have a non-uniform fine structure in the nanometre range on the surface. The use of such particles is new and the subject of a separate patent application (DE 101 18 345).

The particles used, in particular the particles which have a non-uniform fine structure in the
25 nanometre range on the surface, are preferably particles which have at least one compound selected from pyrogenic silicic acid, precipitated silicic acids, aluminium oxide, silicon dioxide, pyrogenic and/or doped silicates or powdered polymers. It can be advantageous for the particles used to have hydrophobic properties.

30 The hydrophobic properties of the particles can be inherently present by reason of the material of the particles used. However, particles which have been rendered water-repellent can also

be used, which after suitable treatment have hydrophobic properties, such as for example, with at least one compound from the group of alkylsilanes, fluoroalkylsilanes or disilazanes.

It is also possible within the scope of the invention for the particles to be finished so as to have hydrophobic properties after being attached to the fibrous material A. In this case also the particles are preferably finished so as to have hydrophobic properties by a treatment with at least one compound of the group of alkylsilanes, fluoroalkylsilanes or disilazanes.

The particles which are preferably used are described in more detail hereinunder.

10 The particles used can come from different areas. For example, they may be silicates, doped silicates, minerals, metal oxides, aluminium oxide, silicic acids or pyrogenic silicates, Aerosils or powdered polymers such as, for example, spray-dried and agglomerated emulsions or cryomilled PTFE. Pyrogenic silicic acids which have been rendered hydrophobic, so-called Aerosils, are particularly suitable as particle systems. In order to generate the self-cleaning 15 surfaces hydrophobia is also required in addition to the structure. The particles used can be hydrophobic themselves such as, for example PTFE. The particles can also be hydrophobically finished, for example Aerosil VPR 411 or Aerosil R 8200. However, they can also be rendered hydrophobic later. In this case it is not essential whether the particles are rendered hydrophobic before or after application. Preferable particles are Aeroperl 90/30, 20 Sipernat silicic acid 350, aluminium oxide C, zircon silicate, vanadium-doped or Aeroperl P 25/20. For the latter case, hydrophobing is carried out expediently by treatment with perfluoroalkylsilane followed by tempering.

Suitable solvents can in principle be any solvents for the respective fibrous materials A. A list 25 of polymers can be found, for example, in the Polymer Handbook, Second Edition; J. Brandrup, E.H. Immergut; published by John Wiley & Sons, New York - London - Sydney - Toronto, 1975, chapter IV, Solvents and Non-Solvents for Polymers.

The solvent can in principle be a suitable compound from the group of alcohols, glycols, 30 ethers, glycolethers, ketones, esters, amides, nitro-compounds, halogenated hydrocarbons, aliphatic and aromatic hydrocarbons or a mixture of one or more of these compounds, such as

for example, methanol, ethanol, propanol, butanol, octanol, cyclohexanol, phenol, cresol, ethylene glycol, diethylene glycol, diethylether, dibutylether, anisole, dioxan, dioxolane, tetrahydrofuran, monoethylene glycoether, diethylene glycoether, triethylene glycoether, polyethylene glycoether, acetone, butanone, cyclohexanon, ethylacetate, butylacetate, iso-
5 amylacetate, ethylhexylacetate, glycolester, dimethylformamide, pyridine, N-methyl pyrrolidone, N-methylcaprolactone, acetonitrile, carbon disulfide, dimethylsulfoxide, sulfolane, nitrobenzene, dichloromethane, chloroform, tetrachloromethane, trichloroethene, tetrachloroethene, 1,2-dichloroethane, chlorophenol, chlorofluorohydrocarbons, benzines, petroleum ether, cyclohexane, methylcyclohexane, decalin, tetralin, terpenes, benzene, toluene
10 or xylene or suitable mixtures.

The solvent used can in principle be used at temperatures of -30 to 300°C. In general the temperature of the solvent is limited by its boiling point and by the Tg of the fibrous material

A.

15

In a particularly preferred embodiment of the invention the solvent which comprises the particles is heated before being applied to the polymer surface to a temperature of 25 to 100°C, preferably to a temperature of 50 to 85°C.

20

The invention also relates to the use of the polymer fibres to produce articles with a self-cleaning and water-repellent surface, in particular to produce items of clothing which are subjected to heavy loading with dirt and water, such as for skiing, alpine sports, motor sports, motorcycle sports, motocross, sailing, textiles for the leisure sector and technical textiles such as tents, awnings, umbrellas, table cloths and covers for convertibles. The invention also relates to the use for producing carpets, sewing thread, ropes, wall hangings, textiles, wall coverings, items of clothing, tents, decorative curtains, stage curtains, seams.

The invention is described in more detail with the aid of the following example.

30 **Example of application 1:**

A polyamide fibre ϕ 0.2mm, is drawn through a Decalin bath heated to 80°C with a 1% Aerosil 8200 suspension. The dwell time of the thread in the solution is 10 seconds. Before the thread is rolled up the thread is guided via a source of heat in order to cause the solvent to evaporate. Table 1 shows the proceeding angle and the receding angle measured on the thread before and after application of the particulate systems. Image 1 shows an REM image of a polyester thread treated with Aerosil R 8200.

5

	Proceeding angle	Receding angle
Polyamide fibre	89.3 ± 1.6	48.6 ± 3.4
Polyamide fibre + particles	159.2 ± 6.8	125.1 ± 12.6

Table 1: Proceeding angle and receding angle before and after application of the particulate systems.

10

Claims

1. Polymer fibre with a self-cleaning and water-repellent surface, built up from
 - A) at least one synthetic fibrous material
5 and
B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions consisting of particles which are fixedly attached to the fibrous material A without the use of adhesives, resins or lacquers,
achieved by treating the fibrous material A with at least one solvent which contains the particles in an undissolved form, and removing the solvent, wherein at least a part of the particles are fixedly attached to the surface of the synthetic fibrous material A, and the treatment takes place either during the production of the fibres or and/or after the production thereof.
- 15 2. Polymer fibre as claimed in Claim 1,
characterised in that
the particles are suspended in the solvent.
3. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 2,
20 characterised in that
as the fibrous material A polymers are contained based on polycarbonates, poly(meth)acrylates, polyamides, PVC, polyethylenes, polypropylenes, polystyrenes, polyesters, polyether sulfones, polyacrylonitrile or polyalkylene terephthalates and mixtures or copolymers thereof.
- 25 4. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 3,
characterised in that
as the fibrous material A acryl fibres, polyester fibres, olefin fibres and/or aramide fibres are contained.
- 30 5. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 4,

characterised in that

as the solvent at least one compound suitable as a solvent for the corresponding fibrous material A is used, selected from the group of alcohols, glycols, ethers, glycolethers, ketones, esters, amides, nitro-compounds, halogenated hydrocarbons, aliphatic and aromatic hydrocarbons or mixtures.

5 6. Polymer fibre as claimed in Claim 5,

characterised in that

as the solvent at least one compound suitable as a solvent for the corresponding fibrous material A is used, selected from methanol, ethanol, propanol, butanol, octanol, cyclohexanol, phenol, cresol, ethylene glycol, diethylene glycol, diethylether, dibutylether, anisole, dioxan, dioxolane, tetrahydrofuran, monoethylene glycolether, diethylene glycolether, triethylene glycolether, polyethylene glycolether, acetone, butanone, cyclohexanon, ethylacetate, butylacetate, iso-amylacetate, ethylhexylacetate, glycoester, dimethylformamide, pyridine, N-methylpyrrolidone, N-methylcaprolactone, acetonitrile, carbon disulfide, dimethylsulfoxide, sulfolane, nitrobenzene, dichloromethane, chloroform, tetrachloromethane, trichloroethene, tetrachloroethene, 1,2-dichloroethane, chlorophenol, chlorofluorohydrocarbons, benzines, petroleum ether, cyclohexane, methylcyclohexane, decalin, tetralin, terpenes, benzene, toluene or xylene or mixtures.

10 7. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 6,

characterised in that

the solvent which contains the particles is at a temperature of -30°C to 300°C,

15 preferably 25 to 100°C before application to the fibrous material A.

20 8. Polymer fibre as claimed in Claim 7,

characterised in that

the solvent which contains the particles is heated to a temperature of 50 to 85°C

25 before application to the fibrous material A.

9. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 8,
characterised in that
particles are contained which have a mean particle diameter of 0.02 to 100 μm .

5 10. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 9,
characterised in that
particles are contained which have an average particle diameter of 0.1 to 30 μm .

10 11. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 10,
characterised in that
particles are contained which have an average particle diameter of less than 500nm.

15 12. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 11,
characterised in that
particles are contained which have a non-uniform fine structure in the nanometre range
on the surface.

13. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 12,
characterised in that
20 particles are contained which are selected from silicates, minerals, metal oxides, metal
powders, silicic acids, pigments or polymers.

14. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 13,
characterised in that
25 particles are contained which are selected from pyrogenic silicic acids, precipitated
silicic acids, aluminium oxide, silicon dioxide, doped silicates, pyrogenic silicates or
powdered polymers.

15. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 14,
characterised in that
30 the particles have hydrophobic properties.

16. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 14,
characterised in that
by being treated with a suitable compound the particles have hydrophobic properties.

5

17. Polymer fibre as claimed in Claim 16,
characterised in that
the particles are finished so as to have hydrophobic properties before or after being
attached to the fibrous material A.

10

18. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 16 to 17,
characterised in that
the particles are finished so as to have hydrophobic properties by treatment with at
least one compound from the group of alkylsilanes, fluoroalkylsilanes and/or
15 disilazanes.

19. Polymer fibre as claimed in at least one of Claims 16 to 17,
characterised in that
the individual particles on the fibrous material A are spaced apart by 0 - 10 particle
20 diameters, in particular by 2 - 3 particle diameters.

20. Polymer fibre with a self-cleaning and water-repellent surface, built up from
A) at least one synthetic fibrous material
and
25 B) a synthetic, at least partially hydrophobic surface with elevations and depressions
consisting of particles which are fixedly attached to the fibrous material A without the
use of adhesives, resins or lacquers.

21. Use of the polymer fibre as claimed in at least one of Claims 1 to 20 to produce articles
30 with a self-cleaning and water-repellent surface.

22. Use as claimed in Claim 21 to produce textile items.
23. Use as claimed in Claim 22 for producing carpets, sewing threads, ropes, wall hangings, textiles, wall coverings, items of clothing, decorative curtains, stage curtains, 5 seams.
24. Use as claimed in Claim 22 to produce items of clothing which are subjected to heavy loading with dirt and water, in particular for skiing, alpine sports, motor sports, motorcycle sports, motocross, sailing, textiles for the leisure sector and technical 10 textiles such as tents, awnings, umbrellas, table cloths, covers for convertibles.

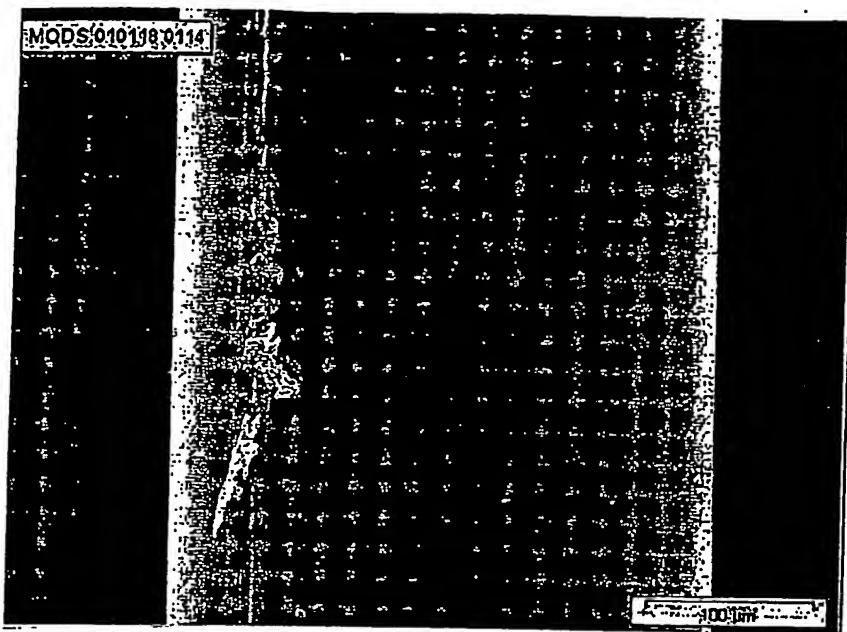


Fig. 1: Polyamide fibre

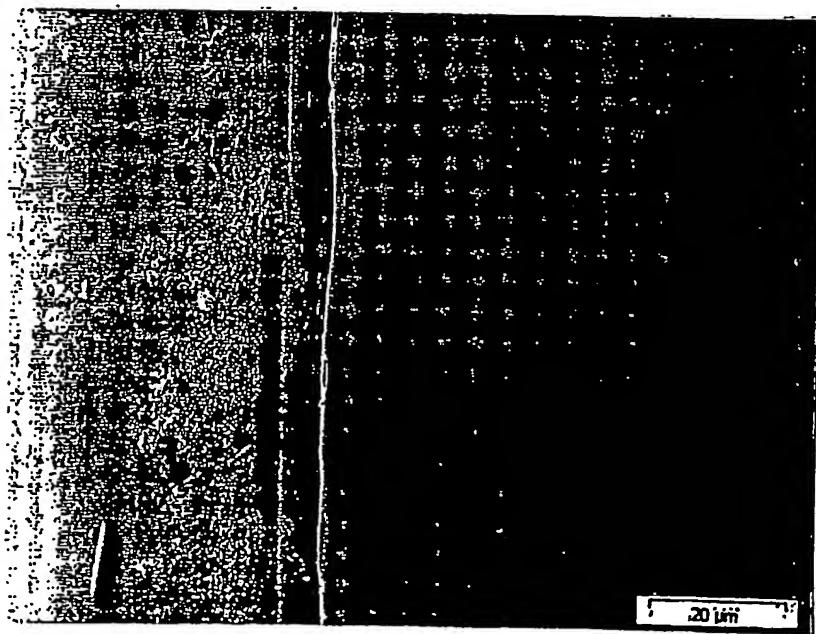


Fig. 2: Polyamide fibre

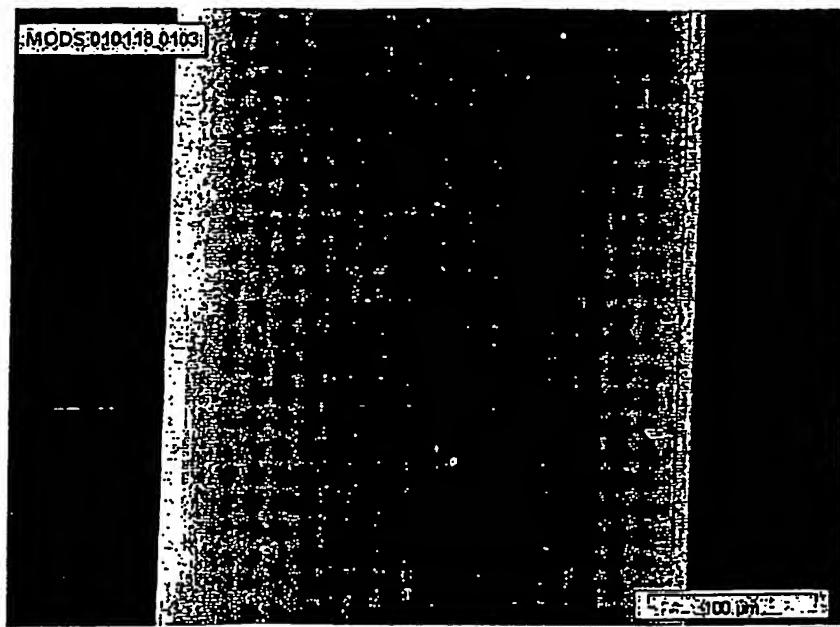


Fig. 3: Polyamide fibre + particles

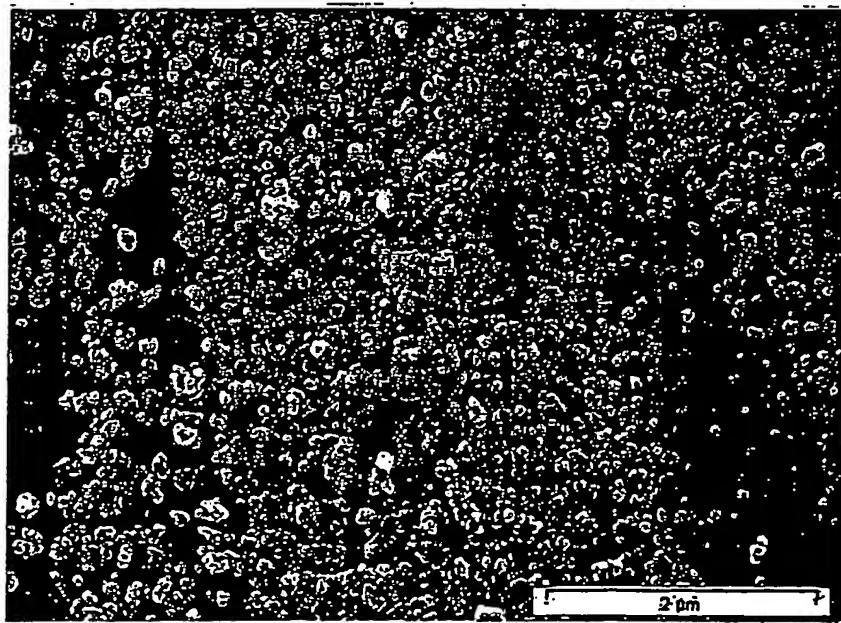


Fig. 4: Polyamide fibre + particles